



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Appln. No. : 10/783,774 Confirmation No. 6674
Applicant : Mieko Seki et al
Filed : February 20, 2004
TC/A.U. : 1756
Examiner: : Not Available

Docket No. : 32740-18-US0/TAYO May 18, 2004
Customer No. : 26614

CLAIM TO PRIORITY

Applicants hereby claim the priority of their Application No. 2003-205919 dated August 5, 2003 in Japan and appended hereto is a certified copy thereof.

Respectfully submitted,

MIEKO SEKI ET AL

By 

Stephen P. Scuderi
Attorney for Applicants
Registration No. 42,136
(860) 241-2631

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月 5日

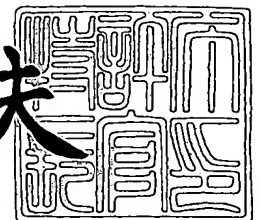
出願番号
Application Number: 特願2003-205919
[ST. 10/C]: [JP2003-205919]

出願人
Applicant(s): 富士ゼロックス株式会社

2004年 2月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3009200



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE03-01544

【提出日】 平成15年 8月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09B 35/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 関 三枝子

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 米山 博人

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 奥田 大輔

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 廣瀬 英一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 尾崎 忠義

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 阿形 岳

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 石井 徹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 森山 弘朗

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 真下 清和

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 佐藤 克洋

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

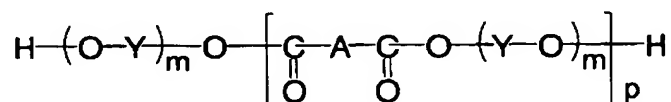
【書類名】 明細書

【発明の名称】 縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体

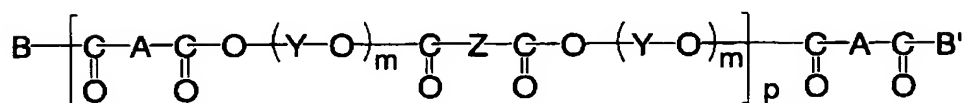
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I-1) および (I-2) で示される群より選択された縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体。

【化 1】



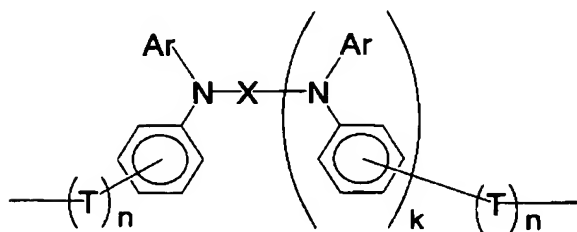
(I-1)



(I-2)

〔式 (I-1) および (I-2) 中、A は、下記一般式 (II-1) で示される構造を表し、Y および Z は、2 価の炭化水素基を表し、B および B' は、それぞれ独立に $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{H}$ または $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{CO}-\text{Z}-\text{CO}-\text{OR}'$ で表される基 (但し、R' は、水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す) を表し、m は、1～5 の整数を表し、p は、5～5000 の整数を表す。〕

【化 2】

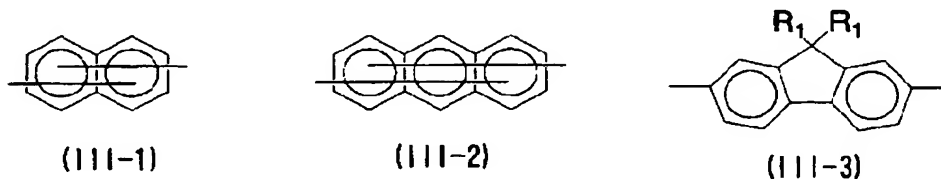


(II-1)

〔式 (I I - 1) 中、A r は、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は置換もしくは未置換の 2 価の縮合芳香族基を表し、T は炭素数 1 ~ 6 の 2 価の直鎖状炭化水素または炭素数 2 ~ 10 の 2 価の分枝状炭化水素基を表し、k、n は 0 または 1 の整数を表す。〕

【請求項 2】 前記一般式 (I I - 1) の X で示される部分が、下記構造式 (I I I - 1)、(I I I - 2) および (I I I - 3) からなる群より選択される 2 価の芳香族化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体。

【化 3】



〔式 (I I I - 3) 中、R₁ は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電界発光素子、電子写真用感光体、有機薄膜トランジスター、有機半導体レーザー等の様々な有機電子デバイスに利用可能な電荷輸送能や発光特性に優れた縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリビニルカルバゾール (P V K) に代表される電荷輸送性ポリマーは、電子写真感光体の光導電材料や、或いは公知の文献 (例えば、非特許文献 1 等参照) などに記載されているように有機電界発光素子材料として有望な材料であり、有機薄膜トランジスター、有機半導体レーザー等のような種々の有機電子デバイスへの応用も期待できる。電子写真感光体や有機電界発光素子においては、これらの電荷輸送性ポリマーは層として形成され、電荷輸送材料として使用される。こ

のような電荷輸送材料としては、P V Kに代表される電荷輸送性ポリマーや、電荷輸送性の低分子化合物を樹脂中に分散させた低分子分散系電荷輸送材料がよく知られている。また、有機電界発光素子では低分子の電荷輸送材料を蒸着して用いるのが一般的である。

【0003】

このうち低分子分散系電荷輸送材料は、これを構成する材料の選択肢が多様であり、高機能のものが得られやすいことから、特に電子写真感光体で主に用いられている。

電子写真感光体に関しては、近年、有機感光体の高性能化に伴い、高速の複写機やプリンターにも使用されるようになってきたが、必ずしも現在の性能では十分ではなく、一層の長寿命化が切望されている。このような有機感光体は感度や耐久性の点から、現在では、最表面に電荷輸送層を設けた積層型のものが主流となっている。この電荷輸送層は低分子分散系電荷輸送材料から構成されており、電気的な特性に関しては十分に満足できる性能のものが得られつつある。しかし、低分子の電荷輸送材料とマトリックスを構成する樹脂成分との相溶性に劣り、また、低分子の電荷輸送材料が樹脂本来の機械的な強度を低下させてしまうため、有機感光体表面に設けられる電荷輸送層は本質的には機械的な強度が劣り、磨耗に対して弱いという問題点があった。

【0004】

このような問題を解決するために、低分子の電荷輸送材料にアルキレンカルボン酸エステル基を導入することにより、樹脂成分との相溶性を向上させる技術（特許文献1，2参照）が提案されている。しかし、アルキレンカルボン酸エステル基を導入した低分子の電荷輸送材料は、樹脂との相溶性は改善されるものの、アルキレンカルボン酸エステル基自体の分子運動の自由度が高いために結晶化しにくい傾向にある。このためアルキレンカルボン酸エステル基を導入した低分子の電荷輸送材料は、工業的に生産することが困難であり、且つ、高純度化しにくいため、クロマトグラフィー等の精製手段を必要とする問題があった。さらに、アルキレンカルボン酸エステル基は電子吸引力性であるために、電荷の移動度が低下しやすいという問題もあった。

【0005】

一方、有機電界発光素子は、数mA/cm²という高い電流密度で駆動されるために発生する大量のジュール熱が発生する。有機電界発光素子に用いる電荷輸送材料として、低分子分散系電荷輸送材料を用いた場合には、このように大量に発生した熱により低分子の電荷輸送材料の結晶化等によるモルフォロジー変化が起こりやすく、発光輝度の低下や絶縁破壊が生じるといった現象が見られ、その結果、素子の寿命が低下するという欠点があった。

また、従来的高分子材料では、電荷輸送能と発光性を兼ね備えた材料に乏しく、効率、寿命の観点から問題があった。

【0006】

これに対して、電荷輸送性ポリマーは上記の欠点を大きく改善できる可能性があるため、現在盛んに研究されている。

このような電荷輸送性ポリマーとしては、例えば、特定のジヒドロキシアリーールアミンとビスクロロホルメートとの重合により合成されたポリカーボネート（特許文献3参照）や、特定のジヒドロキシアリーールアミンとホスゲンとの重合により合成されたポリカーボネート（特許文献4参照）、ビスヒドロキシアルキルアリーールアミンとビスクロロホルメート或いはホスゲンとの重合により合成されたポリカーボネート（特許文献5参照）、特定のジヒドロキシアリーールアミン或いはビスヒドロキシアルキルアリーールアミンとビスヒドロキシアルキルアミンとビスクロロホルメートとの重合によるポリカーボネート、或いは、ビスアシルハライドとの重合によるポリエステル（特許文献6，7参照）が挙げられる。

【0007】

これらに加えて更に、特定のフルオレン骨格を有するアリーールアミンのポリカーボネート或いはポリエステル（特許文献8参照）や、ポリウレタン（特許文献9参照）、特定のビススチリルビスアリーールアミンを主鎖としたポリエステル（特許文献10参照）、ヒドラゾンや、トリアリーールアミン等の電荷輸送性の置換基をペンダントとしたポリマー及び感光体（例えば、特許文献11～16参照）なども挙げられる。

【0008】

また、有機電界発光素子に応用した例としては、パラフェニレンビニレン (P P V) に代表される π 共役系ポリマーを用いた有機電界発光素子 (非特許文献 2 参照) や、ポリフォスファゼンの側鎖にトリフェニルアミンを導入したポリマーを用いた有機電界発光素子 (非特許文献 3 参照) 等が挙げられる。

【0009】

また、近年、シリコン、化合物半導体に続く第三の半導体技術として、有機半導体技術に大きな注目が寄せられている。この有機半導体技術を利用して作製される有機トランジスターはフレキシビリティを有するため、電子ペーパーやプリント可能な情報タグなどのローエンドモバイル情報端末への利用が可能であり、近年その研究開発が非常に活発になってきている。

更に、通信分野では、一般家庭への低価格大容量の情報伝達を可能にするファイバー・ツー・ザ・ホーム (F T T H) 関連の技術が盛んに検討されている。これらの技術のひとつとして、多種多様で安価なレーザー光源として有機半導体レーザーへの期待が高まっている。電荷輸送性ポリマーは、このような有機トランジスターや有機半導体レーザーへの応用も期待されている。

【0010】

【特許文献 1】

特開昭 63-113465 号公報

【特許文献 2】

特開平 5-80550 号公報

【特許文献 3】

米国特許第 4, 806, 443 号明細書

【特許文献 4】

米国特許第 4, 806, 444 号明細書

【特許文献 5】

米国特許第 4, 801, 517 号明細書

【特許文献 6】

米国特許第 4, 937, 165 号明細書

【特許文献 7】

米国特許第 4, 9 5 9, 2 2 8 号明細書

【特許文献 8】

米国特許第 5, 0 3 4, 2 9 6 号明細書

【特許文献 9】

米国特許第 4, 9 8 3, 4 8 2 号明細書

【特許文献 1 0】

特公昭 5 9 - 2 8 9 0 3 号公報

【特許文献 1 1】

特開昭 6 1 - 2 0 9 5 3 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 1 - 1 3 4 4 5 6 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 1 - 1 3 4 4 5 7 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 1 - 1 3 4 4 6 2 号公報

【特許文献 1 5】

特開平 4 - 1 3 3 0 6 5 号公報

【特許文献 1 6】

特開平 4 - 1 3 3 0 6 6 号公報

【非特許文献 1】

第 3 7 回応用物理学関係連合講演会予稿集 3 1 p - K - 1 2 (1 9 9 0)

【非特許文献 2】

N a t u r e , V o l . 3 5 7 , 4 7 7 (1 9 9 2)

【非特許文献 3】

第 4 2 回高分子討論会予稿集 2 0 J 2 1 (1 9 9 3)

【 0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

このような電荷輸送性ポリマーには、その用途に応じて溶解性、成膜性、モビリティ、耐熱性、酸化電位のマッチング等種々の特性が要求されるが、これら

要求を満たすために、置換基を導入して物性をコントロールすることが一般的に行われている。電荷輸送性ポリマーの物性は、原料である電荷輸送性モノマーの物性と相関性があるため、電荷輸送性モノマーの分子設計が重要になってくる。

【0012】

例えば、先に示したトリアリールアミンポリマーの原料であるモノマーは、(1) ジヒドロキシアリールアミン、および、(2) ビスヒドロキシアルキルアリールアミンの2種に大別できるが、ジヒドロキシアリールアミンはアミノフェノール構造を有しているため酸化されやすく、精製が困難である。また、特にパラヒドロキシ置換構造にした場合には、一層不安定となる。

さらに芳香環に直接酸素が置換された構造を有するため、その電子吸引力により電荷分布に偏りを生じやすく、モビリティーが低下しやすいという問題点があった。

【0013】

一方、ビスヒドロキシアルキルアリールアミンは、メチレン基により酸素の電子吸引力の影響はなくなるものの、モノマーの合成が困難である。すなわち、ジアリールアミン或いはジアリールベンジジンと3-ブロモヨードベンゼンとの反応では、臭素とヨウ素の両者に反応性があるため、生成物が混合物となりやすく、収率の低下を招く。また、臭素をリチウム化する際に用いるアルキルリチウムや、エチレンオキサイドは危険性、毒性が高く、取り扱いに注意を要するという問題点があった。

【0014】

また、先に示したパラフェニレンビニレン (PPV) に代表される π 共役系ポリマーや、ポリフォスファゼンの側鎖にトリフェニルアミンを導入した電荷輸送性ポリマーを利用した有機電界発光素子においては色調、発光強度、耐久性等に問題あった。

したがって、より大きな発光輝度を有し、繰り返し使用時での安定性に優れた有機電界発光素子等の有機電子デバイス開発のためには、合成が容易であり、高い電荷輸送能と、優れた発光特性を有する電荷輸送材料の開発が望まれている。

【0015】

以上に説明したように、従来の電荷輸送性ポリマーは、合成が困難であったり、材料としての安定性に劣っていたり、モビリティ等の電荷輸送材料特有の物性が劣っていたり、毒性があったり等、いずれの用途で利用するにしても電荷輸送材料として求められる基本的な諸性能、すなわち、モビリティ、量子効率、製造性、安定性、取り扱い性等を高いレベルで両立させることが十分にできていなかった。

加えて、有機電界発光素子等の電荷輸送材料を利用する有機電子デバイスなどへの適用に際しても、これらの用途に十分に対応できていない場合があった。

【0016】

本発明は、上記のような問題点を解決することを課題とする。すなわち、本発明は、電荷輸送材料として求められる基本的な諸性能、すなわち、モビリティ、量子効率、製造性、安定性、取り扱い性等を高いレベルで両立させることが容易で、種々の有機電子デバイスに利用可能な縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体、並びに、これを用いた有機電界発光素子、電子写真用感光体、電界効果トランジスターおよび半導体レーザーを提供することを課題とする。

【0017】

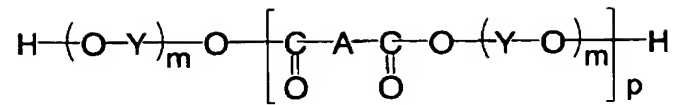
【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記欠点に鑑み鋭意検討した結果、下記構造式(I-1)または(I-2)で示される新規な縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体は製造容易で電荷輸送性および発光特性及び成膜性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

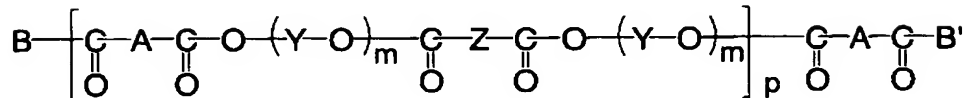
【0018】

<1> 下記一般式(I-1)および(I-2)で示される群より選択された縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体である。

【化 4】



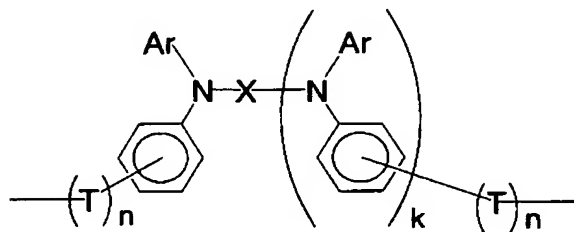
(I-1)



(I-2)

〔式 (I-1) および (I-2) 中、A は、下記一般式 (II-1) で示される構造を表し、Y および Z は、2 価の炭化水素基を表し、B および B' は、それぞれ独立に $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{H}$ または $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{CO}-\text{Z}-\text{CO}-\text{OR}'$ で表される基 (但し、R' は、水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す) を表し、m は、1～5 の整数を表し、p は、5～5000 の整数を表す。〕

【化 5】



(II-1)

〔式 (II-1) 中、Ar は、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は置換もしくは未置換の 2 価の縮合芳香族基を表し、T は炭素数 1～6 の 2 価の直鎖状炭化水素または炭素数 2～10 の 2 価の分枝状炭化水素基を表し、k、n は 0 または 1 の整数を表す。〕

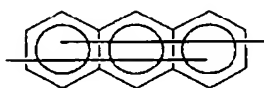
【0019】

< 2 > 前記一般式 (I I - 1) の X で示される部分が、下記構造式 (I I I - 1)、(I I I - 2) および (I I I - 3) からなる群より選択される 2 価の芳香族化合物であることを特徴とする < 1 > 記載の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体である。

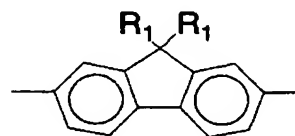
【化 6】



(III-1)



(III-2)



(III-3)

〔式 (I I I - 3) 中、 R_1 は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。〕

【0020】

【発明の実施の形態】

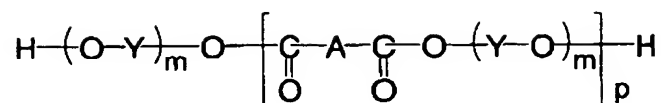
以下に本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体について説明する。

【0021】

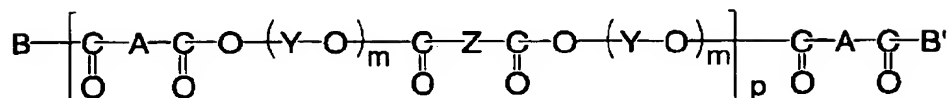
本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体は、下記一般式 (I - 1) および (I - 2) で示される群より選択された化合物であることを特徴とする。

【0022】

【化7】



(I-1)



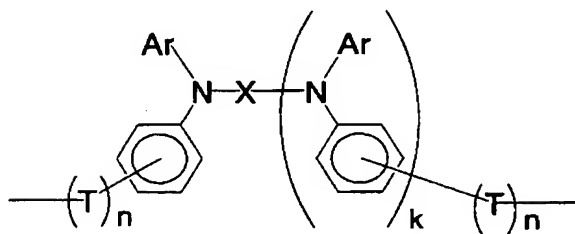
(I-2)

【0023】

但し、式 (I-1) および (I-2) 中、A は、下記一般式 (II-1) で示される構造を表し、Y および Z は、2 価の炭化水素基を表し、B および B' は、それぞれ独立に $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{H}$ または $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{CO}-\text{Z}-\text{CO}-\text{OR}'$ で表される基（但し、R' は、水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す）を表し、m は、1～5 の整数を表し、p は、5～5000 の整数を表す。

【0024】

【化8】



(II-1)

【0025】

但し、式 (II-1) 中、Ar は、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は置換もしくは未置換の 2 価の縮合芳香族基を表し、T は炭素数 1～6 の

2 価の直鎖状炭化水素または炭素数 2 ～ 10 の 2 価の分枝状炭化水素基を表し、
k、n は 0 または 1 の整数を表す。

【0026】

なお、上記一般式 (I-1) および (I-2) に示される X、Y、Z、Ar および T で表される基は、具体的には、下記の基があげられる。

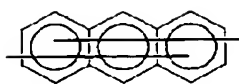
まず、X としては、以下の化学式 (IV-1) ～ (IV-12) から選択された基が挙げられる。

【0027】

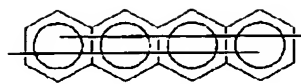
【化 9】



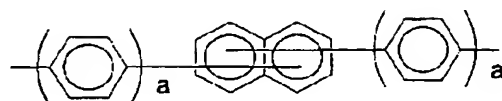
(IV-1)



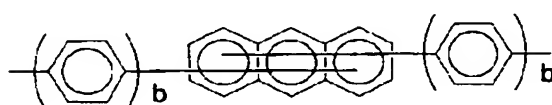
(IV-2)



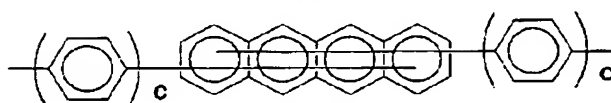
(IV-3)



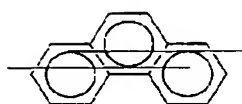
(IV-4)



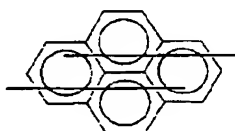
(IV-5)



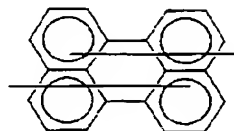
(IV-6)



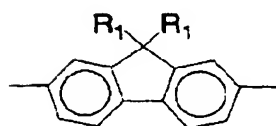
(IV-7)



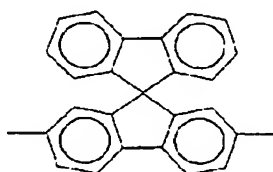
(IV-8)



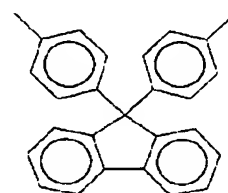
(IV-9)



(IV-10)



(IV-11)



(IV-12)

【0028】

但し、化学式 (IV-10) 中、 R_1 は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、化学式 (IV-4) ~ (IV-6) にそれぞれ示される a 、 b 、 c はそれぞれ独立に 0 ~ 5 の範囲内の整数を表す。

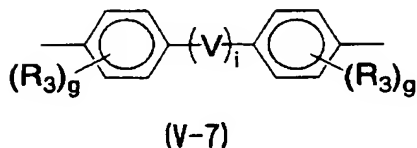
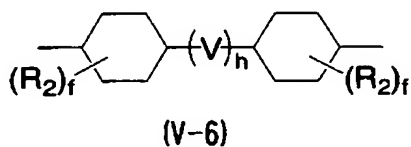
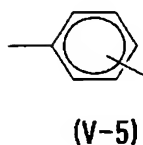
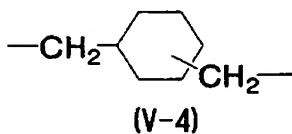
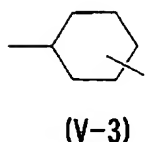
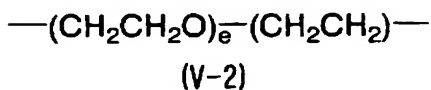
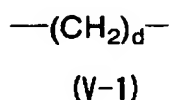
【0029】

化学式 (IV-1) 中、結合位置としては、1, 4 位又は 2, 6 位であることが、化合物の安定性と高いモビリティが得られることから好ましく、化学式 (IV-2) 中、結合位置としては 9, 10 位であることが同様の理由により好ましい。

【0030】

また、Y および Z は、下記の化学式 (V-1) ~ (V-7) から選択された基を表す。

【化10】

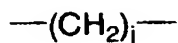


但し化学式 (V-1) ~ (V-7) 中、 R_2 および R_3 は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、または、ハロゲン原子を表し、 d および e はそれぞれ 1 ~ 10 の範囲内の整数を表し、 f および g は、それぞれ 0, 1 または 2 の整数を表し、 h および i はそれぞれ 0 または 1 を表し、 V

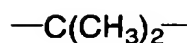
は下記化学式 (VI-1) ~ (VI-10) から選択された基を表す。

【0031】

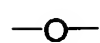
【化11】



(VI-1)



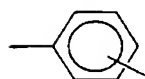
(VI-2)



(VI-3)



(VI-4)



(VI-5)



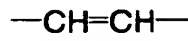
(VI-6)



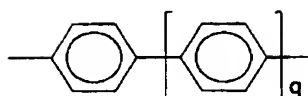
(VI-7)



(VI-8)



(VI-9)



(VI-10)

【0032】

但し、化学式 (VI-1) ~ (VI-10) において、 j は、1 ~ 10 の範囲内の整数を表し、 q は 1 ~ 3 の範囲内の整数を表す。

【0033】

また、Ar は、置換もしくは未置換の芳香環数 1 ~ 10 の 1 価の芳香族基を表す。

このような芳香族基の具体例としては、置換もしくは未置換のフェニル基や、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、アントラセニル基、ピレニル基、フルオレニル基、スチルベン基等の縮合もしくは多核環からなる芳香族基や、置換もしくは未置換のピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、キノリン環等の複素環が挙げられる。

【0034】

この芳香族基の置換基としては、例えば水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、置換アミノ基、ハロゲン原子等があげられる。前記アルキル基としては、炭素数1～10のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等があげられる。前記アルコキシ基としては、炭素数1～10のものが好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等があげられる。

【0035】

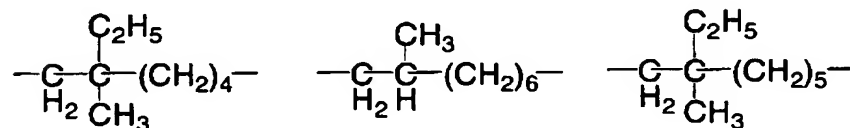
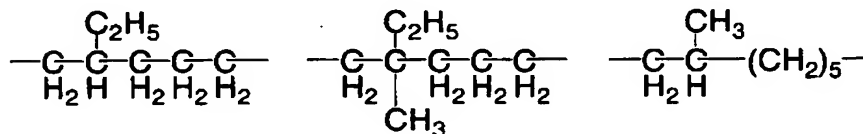
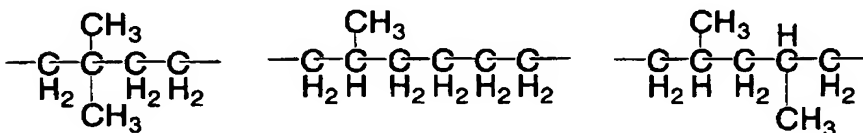
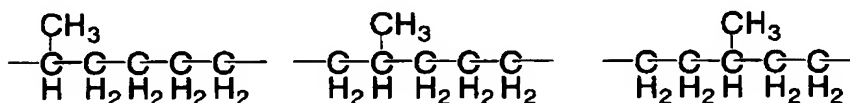
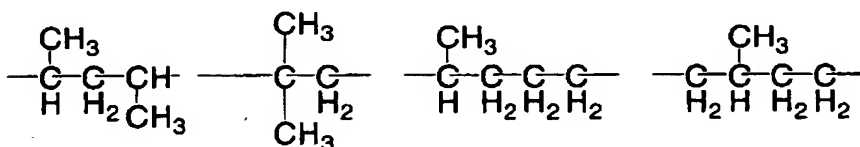
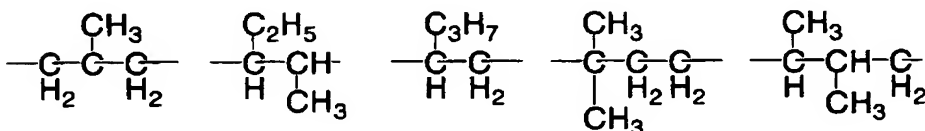
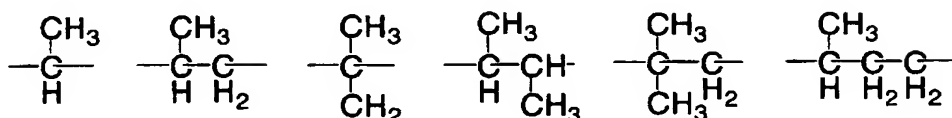
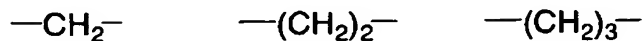
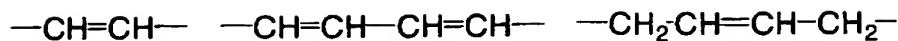
前記アリール基としては、炭素数6～20のものが好ましく、例えばフェニル基、トリル基等があげられる。前記アラルキル基としては、炭素数7～20のものが好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基等があげられる。置換アミノ基の置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基があげられ、具体例としては前述の通りである。

【0036】

また、Tは、炭素数1～6の2価の直鎖状炭化水素基または炭素数2～10の2価の分枝状炭化水素基を示し、好ましくは炭素数2～6の2価の直鎖状炭化水素基または炭素数3～7の2価の分枝状炭化水素基より選択される。Tの具体的な構造を以下に示す。

【0037】

【化12】



【0038】

上記に説明した本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体の重合度 p は 5～5000 の範囲内であることが好ましいが、成膜性、安定性等の理由から、より好ましくは、10～1000 の範囲内である。また、重量平均分子量 M

wは、一般的には10000～300000の範囲内にあるのが好ましい。

なお、以上に説明したような本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体の分子構造や、重合度、分子量は、その用途に応じて最適な特性が得られるように必要に応じて適宜選択することができる。

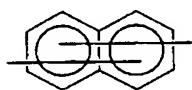
【0039】

本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体について、一般式(I-1)で示される構造を有する化合物の具体例を下記表1～12に示すが、これらに限定されるものではない。

なお、このうち、Xが下記構造式(III-1)、(III-2)または(III-3)で示されるナフチル構造、アントラセニル構造もしくはフルオレニル構造を有する縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体はモビリティおよび量子効率が高く、実用性が高いことから特に好ましい。

【0040】

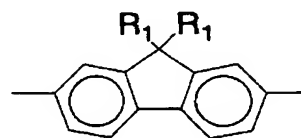
【化13】



(III-1)



(III-2)







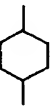

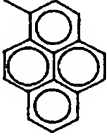



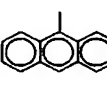



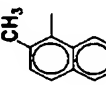
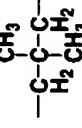
(III-3)

【0041】

ここで、化学式(III-3)中R₁は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。

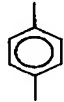
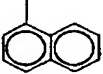
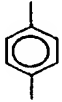
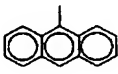
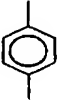


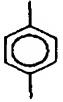
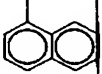

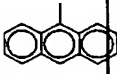

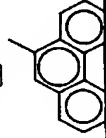

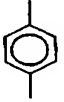

【0042】

【表 1】

化合物	A						Y	Z	m	p
	X	Ar	T	結合位置	k	n				
1			—	3	0	0	—CH ₂ CH ₂ —	—	1	110
2			—	3	0	0		—	1	88
3			—	3	0	0	—CH ₂ CH ₂ —	—	1	135
4			—CH ₂ CH ₂ —	3	0	1	—CH ₂ CH ₂ —	—	1	98
5				3	0	1	—CH ₂ CH ₂ —		2	110
6			—CH ₂ CH ₂ —	3	0	1		—	1	65


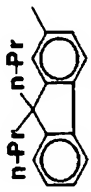




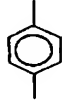
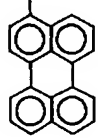
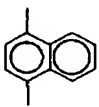

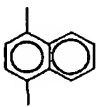

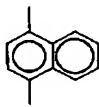
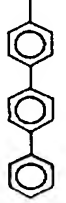

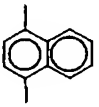
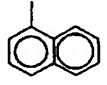
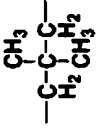
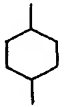
【0043】

【表 2】

化合物	A						Y	Z	m	p
	X	Ar	T	結合位置	k	n				
7			—	4	0	0	—CH ₂ CH ₂ —	—	1	85
8			—	4	0	0	—CH ₂ CH ₂ —	—	1	103
9			—	4	0	0	—CH ₂ CH ₂ —		1	84
10			—CH ₂ CH ₂ —	4	0	1	—CH ₂ CH ₂ —	—	1	77
11			—CH ₂ CH ₂ —	4	0	1	—CH ₂ CH ₂ —	—	1	108
12				4	0	1	—CH ₂ CH ₂ —	—	1	99
13			—CH ₂ CH ₂ —	4	0	1	—CH ₂ CH ₂ —	—	1	97

【0044】

【表 3】

化合物	A					Y	Z	m	p
	X	Ar	T	結合位置	n				
14			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	0 1		-	1	86
15			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	0 1		-	1	73
16			$-(\text{CH}_2)_4-$	4	0 1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	65
17			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1 1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	145
18			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1 1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	78
19			$-(\text{CH}_2)_4-$	4	1 1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	102
20				4	1 1		-	1	97

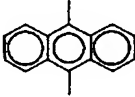

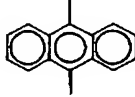

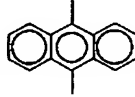

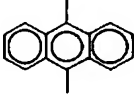
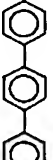
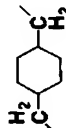
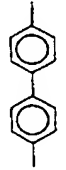
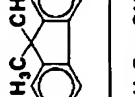

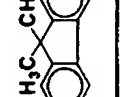

【0045】

【表 4】

化合物	A						Y	Z	m	p
	X	Ar	T	結合位置	k	n				
21			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	163
22			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	101
23			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1			1	100
24			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1		—	1	98
25			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	106
26			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	163

【0046】

【表 5】

化合物	A					Y	Z	m	p
	X	Ar	T	結合位置	n				
27			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	125
28			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	100
29			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-(\text{CH}_2)_4-$	1	95
30			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1			1	84
31			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	56
32			$-(\text{CH}_2)_4-$	4	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	70

【0047】

【表 6】

化合物	A						Y	Z	m	p
	X	Ar	T	結合位置	k	n				
33			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	199
34			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	3	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	82
35			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	38
36			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	40
37			$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \end{matrix}$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	105
38			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	3	1	1		-	1	123
39			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	106
40			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	28

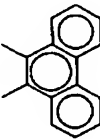

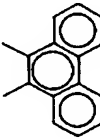

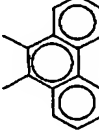




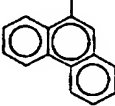

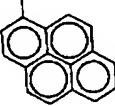
【0048】

【表 7】

化合物	A						Y	Z	m	p
	X	Ar	T	結合位置	k	n				
41			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1		-	1	95
42			$-(\text{CH}_2)_3-$	4	1	1			1	88
43			$-(\text{CH}_2)_3-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	100
44			$-(\text{CH}_2)_3-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	57
45			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	108
46			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	67

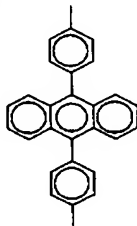

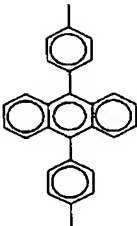

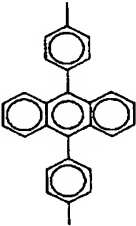

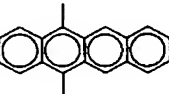

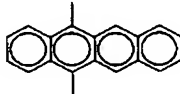

【0049】

【表 8】

化合物	A					Y	Z	m	p
	X	Ar	T	結合位置	n				
47			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	140
48			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	123
49			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	123
50			$-\text{CH}_2-$	3	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	105
51			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	3	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	84
52			$-\text{CH}_2-$	4	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	95

【0050】

【表 9】

化合物	A					Y	Z	m	p
	X	Ar	T	結合位置	k	n			
53			$-\text{CH}_2-$	4	1	1	-	1	100
54			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	-	1	95
55			$-\text{CH}_2-$	4	1	1	-	1	84
56			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	-	1	88
57			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	-	1	96

【0051】

【表 10】

化合物	A						Y	Z	m	p
	X	Ar	T	結合位置	k	n				
58			$-(CH_2)_4-$	4	1	1	$-CH_2CH_2-$	-	1	100
59			$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C-C- \\ \quad \\ H_2 \quad CH_3 \end{array}$	4	1	1	$-CH_2CH_2-$		1	85
60			$-CH_2CH_2-$	4	1	1		-	1	75
61			$-CH_2CH_2-$	4	1	1	$-CH_2CH_2-$	-	1	85

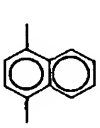

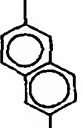
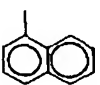
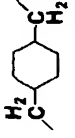
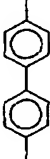
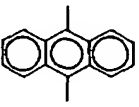
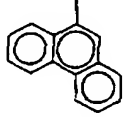
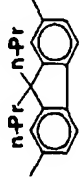


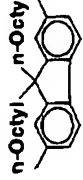
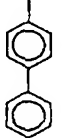
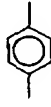
【0052】

【表 11】

化合物	A						Y	Z	m	p
	X	Ar	T	結合位置	k	n				
62			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1		-	1	100
63			$-\text{CH}_2-$	4	1	1			1	113
64			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	113
65			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	3	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	127
66			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	115
67			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4	1	1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	164

【0053】

【表 12】

化合物	A						Y	Z	n	m	p
	X	Ar	T	結合位置	k	n					
68			—	4	1	0	—CH ₂ CH ₂ —	—	1	1	65
69			—	4	1	0			1	1	95
70			—	4	1	0	—CH ₂ CH ₂ —	—	1	1	87
71			—	4	1	0		—	1	1	45
72			—	4	1	0	—CH ₂ CH ₂ —		1	1	150

【0054】

なお、以下の説明において、表 1～12 の「化合物」の欄に記載された番号の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体を引用して説明する場合には、例えば、5 番目の化合物については「ポリマー (5)」として記載する。

【0055】

－合成方法－

本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体の合成方法は特に限定されるものではないが、例えば、アリールアミンとハロゲン化カルボアルコキシアルキルベンゼンまたはハロゲン化カルボアルコキシベンゼンとを反応させてジアリールアミンを合成し、次いでこのジアリールアミンとビスハロゲン化ベンジジン等とを反応させるか、アリールアミンあるいはジアリールベンジジン等とハロゲン化カルボアルコキシアルキルベンゼンまたはハロゲン化カルボアルコキシベンゼンとを反応させる合成方法等を挙げることができる。

【0056】

アルキレンカルボン酸エステル基を有する電荷輸送材料の合成については、特開平 5-80550 号公報にクロロメチル基を導入した後、Mg でグリニャール試薬を形成し、二酸化炭素でカルボン酸に変換後、エステル化する方法が記載されている。

しかしながら、この方法では、クロロメチル基の反応性が高いため、原料の初期の段階から導入することができない。したがって、トリアリールアミン、或いはテトラアリールベンジジン等の骨格を形成後、例えば、原料の初期の段階で導入しておいたメチル基をクロロメチル化するか、或いは、原料段階では無置換のものを使用し、テトラアリールベンジジン骨格を形成後、芳香環への置換反応によりホルミル基などの官能基を導入した後還元してアルコールとし、さらに塩化チオニル等のハロゲン化試薬を用いて、クロロメチル基に導くか、或いはパラホルムアルデヒドと塩酸などにより直接クロロメチル化する必要がある。

ところが、トリアリールアミン、或いは、テトラアリールベンジジン等の骨格を有する電荷輸送材は非常に反応性が高いため、導入しておいたメチル基をクロロメチル化する方法では、芳香環へのハロゲンの置換反応が起こりやすいため、メチル基のみを選択的にクロル化することは実質的に不可能である。

【0057】

また、原料段階では無置換のものを使用し、ホルミル基などの官能基を導入した後クロロメチル基へと導く方法や、直接クロロメチル化する方法では、クロロメチル基は窒素原子に対し、パラ位にしか導入できず、したがってアルキレンカルボン酸エステル基も窒素原子に対し、パラ位にしか導入できない。また、ホルミル基を導入した後、クロロメチル基に導く方法は、反応ステップが長い。

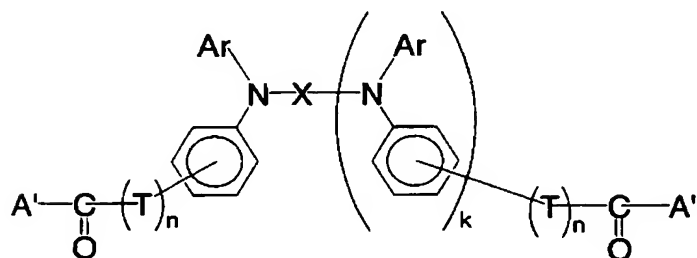
【0058】

これに対して、アリアルアミン或いはジアリアルベンジジン等とハロゲン化カルボアルコキシアリルベンゼンとを反応させ、モノマーを得る方法は、置換基の位置を変更し、イオン化ポテンシャル等をコントロールすることが容易であるという点で優れ、縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体の物性のコントロールを可能にするものである。本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体の合成に使用するモノマーは、種々の置換基を任意の位置に容易に導入でき、化学的に安定であるため、取り扱いが容易なものであり、前述の問題点は改善される。

【0059】

本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体は下記構造式(VI-1)で示されるモノマーを、例えば第4版実験科学講座28巻などに記載された公知の方法で重合することにより合成することができる。

【化14】



(VI-1)

但し、構造式(IV-1)中、Ar、X、T、k、nは前記一般式(II-1)におけるAr、X、T、k、nと同様である。また、A'は水酸基、ハロゲン

原子、または、 $-O-R_4$ で表される基を表す（但し、 R_4 はアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基またはアラルキル基を表す。）。

【0060】

すなわち、一般式（I-1）および（I-2）で示される縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体は、次のようにして合成することができる。

【0061】

（1） A' が水酸基の場合

A' が水酸基の場合には、 $HO-(Y-O)_m-H$ で示される2価アルコール類をほぼ当量混合し、酸触媒を用いて重合する。酸触媒としては硫酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等、通常のエステル化反応に用いるものが使用でき、モノマー1重量部に対して、 $1/10000 \sim 1/10$ 重量部、好ましくは $1/1000 \sim 1/50$ 重量部の範囲で用いられる。合成中に生成する水を除去するために、水と共沸可能な溶剤を用いることが好ましく、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、モノマー1重量部に対して、 $1 \sim 100$ 重量部、好ましくは $2 \sim 50$ 重量部の範囲で用いられる。

【0062】

反応温度は任意に設定できるが、重合中に生成する水を除去するために、溶剤の沸点で反応させることが好ましい。反応終了後、溶剤を用いなかった場合には、溶解可能な溶剤に溶解させる。溶剤を用いた場合には、反応溶液をそのまま、メタノール、エタノール等のアルコール類や、アセトン等のポリマーが溶解しにくい貧溶剤中に滴下し、ポリマーを析出させ、ポリマーを分離した後、水や有機溶剤で十分洗浄し、乾燥させる。更に、必要であれば適当な有機溶剤に溶解させ、貧溶剤中に滴下し、ポリマーを析出させる再沈殿処理を繰り返してもよい。再沈殿処理の際には、メカニカルスターラー等で、効率よく攪拌しながら行うことが好ましい。

【0063】

再沈殿処理の際にポリマーを溶解させる溶剤は、ポリマー1重量部に対して、 $1 \sim 100$ 重量部、好ましくは $2 \sim 50$ 重量部の範囲で用いられる、また、貧溶剤はポリマー1重量部に対して、 $1 \sim 1000$ 重量部、好ましくは $10 \sim 500$

重量部の範囲で用いられる。

【0064】

(2) A'がハロゲンの場合

A'がハロゲンの場合には、 $\text{HO}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{H}$ で示される2価アルコール類をほぼ当量混合し、ピリジンやトリエチルアミン等の有機塩基性触媒を用いて重合する。有機塩基性触媒は、モノマー1重量部に対して、1～10当量、好ましくは2～5当量の範囲で用いられる。

【0065】

溶剤としては、塩化メチレン、テトラヒドロフラン (THF)、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、モノマー1重量部に対して、1～100重量部、好ましくは2～50重量部の範囲で用いられる。反応温度は任意に設定できる。重合後、前述のように再沈殿処理し、精製する。また、ビスフェノール等の酸性度の高い2価のアルコール類を用いる場合には、界面重合法も用いることができる。すなわち、2価のアルコール類に水を加え、当量の塩基を加えて、溶解させた後、激しく攪拌しながら2価のアルコール類と当量のモノマー溶液を加えることによって重合できる。この際、水は2価アルコール類1重量部に対して、1～1000重量部、好ましくは2～500重量部の範囲で用いられる。

【0066】

モノマーを溶解させる溶剤としては、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効である。反応温度は任意に設定でき、反応を促進するために、アンモニウム塩、スルホニウム塩等の相間移動触媒を用いることが効果的である。相間移動触媒は、モノマー1重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部の範囲で用いられる。

【0067】

(3) A'が $-\text{O}-\text{R}_4$ の場合

A'が $-\text{O}-\text{R}_4$ の場合には、 $\text{HO}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{H}$ で示される2価アルコール類を過剰に加え、硫酸、リン酸等の無機酸、チタンアルコキシド、カルシウム

およびコバルト等の酢酸塩或いは炭酸塩、亜鉛の酸化物を触媒に用いて加熱し、エステル交換により合成できる。

【0068】

2価アルコール類はモノマー1当量に対して、2～100当量、好ましくは3～50当量の範囲で用いられる。触媒は、モノマー1重量部に対して、1/1000～1重量部、好ましくは1/100～1/2重量部の範囲で用いられる。

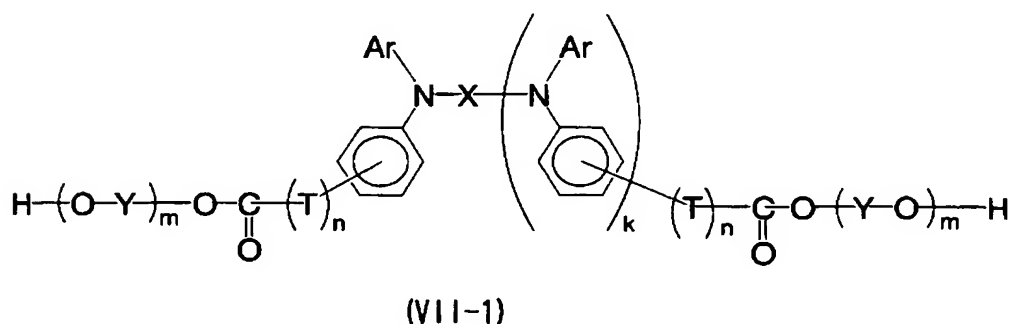
反応は、反応温度200～300℃で行い、基-O-R₄から基-O-(Y-O-)m-Hへのエステル交換終了後は基HO-(Y-O-)m-Hの脱離による重合反応を促進するため、減圧下で反応させることが好ましい。また、基HO-(Y-O-)m-Hと共沸可能な1-クロロナフタレン等の高沸点溶剤を用いて、減圧下で基HO-(Y-O-)m-Hを共沸で除きながら反応させることもできる。

【0069】

また、一般式(I-1)および(I-2)で示されるポリマーは、次のようにして合成することができる。上記それぞれの場合において、2価アルコール類を過剰に加えて反応させることによって下記構造式(VII-1)で示される化合物を生成した後、これをモノマーとして用いて、上記と(2)と同様の方法で、2価カルボン酸または2価カルボン酸ハロゲン化物等と反応させればよく、それによってポリマーを得ることができる。

【0070】

【化15】



【0071】

但し、構造式 (V I I - 1) 中、A r、X、T、k、n は前記一般式 (I I - 1) における A r、X、T、k、n と同様である。Y は 2 価の炭化水素基を表し、m は 1 ~ 5 の整数を表す。

【0072】

以上に説明したような合成方法を利用した本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体の合成は容易であり、また高い収率を得ることができる。

【0073】

—物性—

本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体は、上記に説明したような合成方法を利用して、分子構造や分子量を制御して合成することができる。本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体の物性は一概に規定できるものではないが、合成に際しその分子構造や分子量を制御することにより、例えば、モビリティが $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の範囲内、量子効率が 0.1 ~ 0.5 程度の範囲内、ガラス転移温度が $75 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲内で容易に所望の値に調整することができる。

【0074】

また、有機電子デバイスの作製に際しては、本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体を溶媒に溶解させて用いたり、樹脂等の他の材料と混合して用いたりすることが必要となる場合があるが、溶媒への溶解性や樹脂との相溶性を考慮して、分子構造や分子量を制御して合成することも可能である。それゆえ、有機電子デバイスの作製に際しては、本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体を必要に応じて他の樹脂材料等と溶媒に溶解させた状態で利用することができ、低コストな液相成膜法を利用することができる。また、分子構造を制御することにより、耐熱性、化学的安定性等を高いレベルで両立させることも容易である。

【0075】

このため、本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体を種々の有機電子デバイスに適用する場合に、用途に応じて諸物性を最適化することが容易である。また、モビリティや量子効率は、従来の電荷輸送性材料と比べると比較

的高い値まで選択する余地があるため、高性能の有機電子デバイスを作製することができる。更に、本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体は、ガラス転移温度が従来の低分子タイプの電荷輸送性材料と比べて高く熱的安定性に優れるため、耐熱性が要求される用途においても好適に用いることが可能である。

【0076】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明する。なお、合成例1～6に、本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体の合成に必要なモノマーの合成過程について説明した後、これらのジアミンを用いて本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体を合成した例を、実施例1～6に示す。

<<合成例1：N，N'－ジフェニル－N，N'－ビス〔4－（2－メトキシカルボニルエチル）フェニル〕－ナフチル〕－1，4－ジアミンの合成>>

N－フェニル－N－〔4－（2－メトキシカルボニルエチル）フェニル〕アミン10.0g、1，4－ジブromonaftalen5.1g、炭酸カリウム6.2g、硫酸銅5水和物0.5gおよびn－トリデカン20mlを100mlの三口フラスコに入れ、窒素気流下、230℃で33時間加熱撹拌した。反応後、室温まで冷却し、トルエン100mlに溶解させ、不溶物をセライトろ過し、ろ液をトルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それによりN，N'－ビスフェニル－N，N'－ビス〔4－（2－メトキシカルボニルエチル）フェニル〕－ナフチル－1，4－ジアミンを得た。

この化合物の融点は139～141℃であった。また、この化合物のIRスペクトルを図1に示す。なお、図1に示すIRスペクトルにおいて、横軸は波長、縦軸は透過率であり、以下に示すIRスペクトルも同様である。

【0077】

<<合成例2：N，N'－ジフェニル－N，N'－ビス〔4－（2－メトキシカルボニルエチル）フェニル〕－アントラセニル－9，10－ジアミンの合成>>

N－フェニル－N－〔4－（2－メトキシカルボニルエチル）フェニル〕アミン15.0g、9，10－ジブromoアントラセン8.2g、炭酸カリウム5.5

g、硫酸銅 5 水和物 0.5 g および o-ジクロロベンゼン 40 ml を 200 ml の三口フラスコに入れ、窒素気流下、180℃で24時間加熱攪拌した。反応後、室温まで冷却し、トルエン 200 ml に溶解させ、不溶物をセライトろ過し、ろ液を、トルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それにより N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス [4-(2-メトキシカルボニルエチル) フェニル] -アントラセニル-9, 10-ジアミンを得た。

この化合物の融点は 135~136℃であった。また、この化合物の IR スペクトルを図 2 に示す。

【0078】

<<合成例 3: N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス [4-(2-メトキシカルボニルエチル) フェニル] -ナフチル-2, 6-ジアミンの合成>>

N-フェニル-N-[4-(2-メトキシカルボニルエチル) フェニル] アミン 22.3 g、2, 6-ジブロモナフタレン 9.5 g、炭酸カリウム 12.0 g、硫酸銅 5 水和物 0.9 g および o-ジクロロベンゼン 30 ml を 200 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、180℃で30時間加熱攪拌した。反応後、室温まで冷却し、トルエン 150 ml に溶解させ、不溶物をセライトろ過し、ろ液を、トルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それにより N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス [4-(2-メトキシカルボニルエチル) フェニル] -ナフチル-2, 6-ジアミンを得た。

この化合物の融点は 154~156℃であった。また、この化合物の IR スペクトルを図 3 に示す。

【0079】

<<合成例 4: N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス [4-(2-メトキシカルボニルエチル) フェニル] -[9, 9-ジメチルフルオレニル] -2, 7-ジアミンの合成>>

N-フェニル-N-[4-(2-メトキシカルボニルエチル) フェニル] アミン 7.3 g、2, 7-ジブromo-9, 9-ジメチルフルオレン 5.0 g、炭酸カリウム 3.4 g、硫酸銅 5 水和物 0.3 g および o-ジクロロベンゼン 30 ml を 100 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、180℃で23時間加熱攪拌した

。反応後、室温まで冷却し、トルエン 100 ml に溶解させ、不溶物をセライトろ過し、ろ液を、トルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それにより N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス [4 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル] - [9, 9 - ジメチルフルオレニル] - 2, 7 - ジアミンを得た。

この化合物の融点は 159 ~ 161 °C であった。また、この化合物の IR スペクトルを図 4 に示す。

【0080】

<<合成例 5: N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス [4 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル] - [9, 9 - ジオクチルフルオレニル] - 2, 7 - ジアミンの合成>>

N - フェニル - N - [4 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル] アミン 15.4 g、9, 9 - ジオクチル - 2, 7 - ジブロモフルオレン 15.0 g、炭酸カリウム 8.3 g、硫酸銅 5 水和物 0.7 g および n - トリデカン 50 ml を 300 ml の三口フラスコに入れ、窒素気流下、230 °C で 40 時間加熱撹拌した。反応後、室温まで冷却し、トルエン 200 ml に溶解させ、不溶物をセライトろ過し、ろ液を、トルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それにより N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス [4 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル] - [9, 9' - ジオクチルフルオレニル] - 2, 7 - ジアミンを得た。この化合物の IR スペクトルを図 5 に示す。

【0081】

<<合成例 6: N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス [4 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル] - [9, 9 - ジプロピルフルオレニル] - 2, 7 - ジアミンの合成>>

N - フェニル - N - [4 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル] アミン 8.5 g、9, 9 - ジ - n - プロピル - 2, 7 - ジブロモフルオレン 4.4 g、炭酸カリウム 3.8 g、硫酸銅 5 水和物 0.3 g および n - トリデカン 30 ml を 100 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、230 °C で 15 時間加熱撹拌した。反応後、室温まで冷却し、トルエン 100 ml に溶解させ、不溶物をセライ

ろ過し、ろ液を、トルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それにより N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス [4 - (2 -メトキシカルボニルエチル) フェニル] - [9, 9' -ジプロピルフルオレニル] - 2, 7 -ジアミンを得た。

この化合物の融点は 143 ~ 144 °C であった。また、この化合物の IR スペクトルを図 6 に示す。

【0082】

(実施例 1) : ポリマー (17) の合成

N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス [4 - (2 -メトキシカルボニルエチル) フェニル] -ナフチル-1, 4 -ジアミン 1.0 g、エチレングリコール 3.0 g およびテトラブトキシチタン 0.04 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、200 °C で 3 時間加熱攪拌した。N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス [4 - (2 -メトキシカルボニルエチル) フェニル] -ナフチル-1, 4 -ジアミンが消費されたことを確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 230 °C に加熱し、4 時間反応を続けた。

【0083】

その後、室温まで冷却し、トルエン 50 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μ m のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 500 ml を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、1.0 g のポリマー (17) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、重量平均分子量 M_w は 9.2×10^4 (スチレン換算) であり、モノマーの分子量から求めた p は約 145 であった。また、この化合物の IR スペクトルを図 7 に示す。

【0084】

(実施例 2) : ポリマー (26) の合成

N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス [4 - (2 -メトキシカルボニルエチル) フェニル] -アントラセニル-9, 10 -ジアミン 1.0 g、エチレングリコール 3.0 g およびテトラブトキシチタン 0.04 g を 50 ml の三口フラスコに入れ、窒素気流下、200 °C で 3.5 時間加熱攪拌した。N, N' -ジフェ

ニル-N, N'-ビス[4-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-アントラセニル]-9, 10-ジアミンが消費されたことを確認した後、0.5 mmHgに減圧してエチレングリコールを留去しながら200℃に加熱し、3.5時間反応を続けた。

【0085】

その後、室温まで冷却し、トルエン50mlに溶解して不溶物を0.5μmのPTFEフィルターにてろ過し、ろ液をメタノール500mlを攪拌している中に滴下してポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、1.0gのポリマー(26)を得た。分子量をGPCにて測定したところ、重量平均分子量Mwは 3.3×10^4 (スチレン換算)であり、モノマーの分子量から求めたpは約48であった。また、この化合物のIRスペクトルを図8に示す。

【0086】

(実施例3): ポリマー(21)の合成

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-ナフチル-2, 6-ジアミン0.8g、エチレングリコール4.0gおよびテトラブトキシチタン0.04gを50mlの三口フラスコに入れ、窒素気流下、200℃で4.5時間加熱攪拌した。N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-ナフチル-2, 6-ジアミンが消費されたことを確認した後、0.5 mmHgに減圧してエチレングリコールを留去しながら230℃に加熱し、4時間反応を続けた。

【0087】

その後、室温まで冷却し、トルエン50mlに溶解し、不溶物を0.5μmのPTFEフィルターにて濾過し、濾液をメタノール400mlを攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを濾過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、0.6gのポリマー(21)を得た。分子量をGPCにて測定したところ、重量平均分子量Mwは 1.1×10^5 (スチレン換算)であり、モノマーの分子量から求めたpは約163であった。また、この化合物のIRスペクトルを図9に示す。

【0088】

(実施例4): ポリマー(33)の合成

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-[9, 9-ジメチルフルオレニル]-2, 7-ジアミン 0.8 g、エチレングリコール 4.0 g および テトラブトキシチタン 0.04 g を 50 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、200℃で3時間加熱攪拌した。N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-[9, 9-ジメチルフルオレニル]-2, 7-ジアミンが消費されたことを確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 230℃に加熱し、4時間反応を続けた。

【0089】

その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 100 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μm の PTFE フィルターにて濾過し、濾液をメタノール 400 ml を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを濾過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、0.6 g のポリマー(33)を得た。分子量を GPC にて測定したところ、重量平均分子量 M_w は 1.4×10^5 (スチレン換算) であり、モノマーの分子量から求めた p は約 199 であった。また、この化合物の IR スペクトルを図 10 に示す。

【0090】

(実施例5): ポリマー(39)の合成

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-[9, 9-ジオクチルフルオレニル]-2, 7-ジアミン 2.0 g、エチレングリコール 10 g および テトラブトキシチタン 0.06 g を 50 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、230℃で8時間加熱攪拌した。N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-[9, 9-ジオクチルフルオレニル]-2, 7-ジアミンが消費されたことを確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 230℃に加熱し、4時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 100 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μm の PTFE フィルターにてろ

過し、ろ液をメタノール 1 L を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、1.74 g のポリマー (39) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、重量平均分子量 M_w は 3.5×10^4 (スチレン換算) であり、モノマーの分子量から求めた p は約 40 であった。また、この化合物の IR スペクトルを図 11 に示す。

【0091】

(実施例 6) : ポリマー (36) の合成

N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス [4 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル] - [9, 9 - ジ - n - プロピルフルオレニル] - 2, 7 - ジアミン 1.0 g、エチレングリコール 5.0 g および テトラブトキシチタン 0.04 g を 50 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、200℃ で 4 時間加熱攪拌した。N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス [4 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル] - [9, 9 - ジ - n - プロピルフルオレニル] - 2, 7 - ジアミンが消費されたことを確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 200℃ に加熱し、4 時間反応を続けた。

【0092】

その後、室温まで冷却し、トルエン 100 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μ m の PTFE フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 500 ml を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、0.9 g のポリマー (36) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、重量平均分子量 M_w は 8.0×10^4 (スチレン換算) であり、モノマーの分子量から求めた p は約 106 であった。また、この化合物の IR スペクトルを図 12 に示す。

【0093】

以上のように本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体 (ポリマー) の移動度を Time of Flight 法により、ガラス転移温度を示差走査熱量測定 (DSC) (セイコーインスツルメンツ社製 Tg/DTA 6200) により、薄膜での量子効率を R. H. Friend らの手法 (Chem. P

hys. Lett., 241 (1995) 89) に準じて測定した。結果を表 13 に示す。

【0094】

【表 13】

	モビリティ (cm^2/Vs)	量子効率	ガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)
実施例1のポリマー	8×10^{-6}	0.21 ± 0.01	113
実施例2のポリマー	4×10^{-7}	0.21 ± 0.01	155
実施例3のポリマー	3×10^{-5}	0.15 ± 0.01	116
実施例4のポリマー	3×10^{-7}	0.19 ± 0.01	160
実施例5のポリマー	1×10^{-7}	0.18 ± 0.01	117
実施例6のポリマー	5×10^{-7}	0.18 ± 0.01	138
比較例1(MEH-PPV)	$10^{-8} - 10^{-7}$	0.09 ± 0.001	75

【0095】

表 13 の結果から、本発明の縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体は、従来の電荷輸送材料と比べていずれも高いモビリティと発光特性を有し、またガラス転移温度も 100°C 以上と高いことが分かる。なお、表 13 中に示す比較例 1 には、従来の有機系の電荷輸送性材料として MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene、重量平均分子量 $M_w = 86000$) の物性値について示した。

【0096】

【発明の効果】

以上に説明したように本発明によれば、電荷輸送材料として求められる基本的な諸性能、すなわち、モビリティ、量子効率、製造性、安定性、取り扱い性等を高いレベルで両立させることが容易で、種々の有機電子デバイスに利用可能な縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 合成例 1 のアミン化合物の IR スペクトル図である。

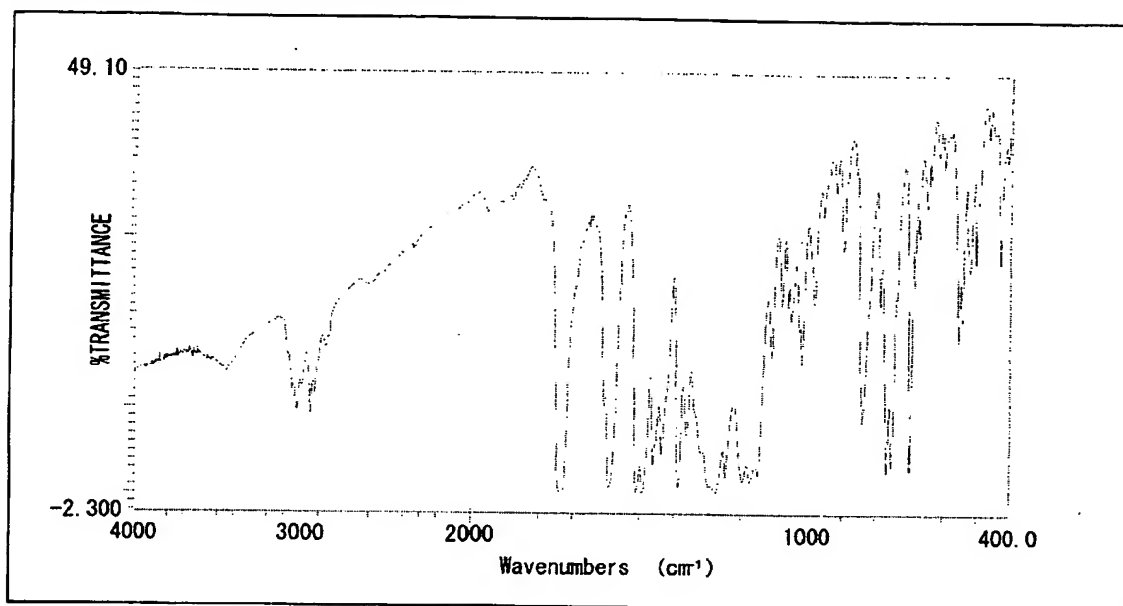
【図 2】 合成例 2 のアミン化合物の IR スペクトル図である。

- 【図 3】 合成例 3 のアミン化合物の IR スペクトル図である。
- 【図 4】 合成例 4 のアミン化合物の IR スペクトル図である。
- 【図 5】 合成例 5 のアミン化合物の IR スペクトル図である。
- 【図 6】 合成例 6 のアミン化合物の IR スペクトル図である。
- 【図 7】 実施例 1 のポリマー (25) の IR スペクトル図である。
- 【図 8】 実施例 2 のポリマー (34) の IR スペクトル図である。
- 【図 9】 実施例 3 のポリマー (36) の IR スペクトル図である。
- 【図 10】 実施例 4 のポリマー (41) の IR スペクトル図である。
- 【図 11】 実施例 5 のポリマー (47) の IR スペクトル図である。
- 【図 12】 実施例 6 のポリマー (44) の IR スペクトル図である。

【書類名】 図面

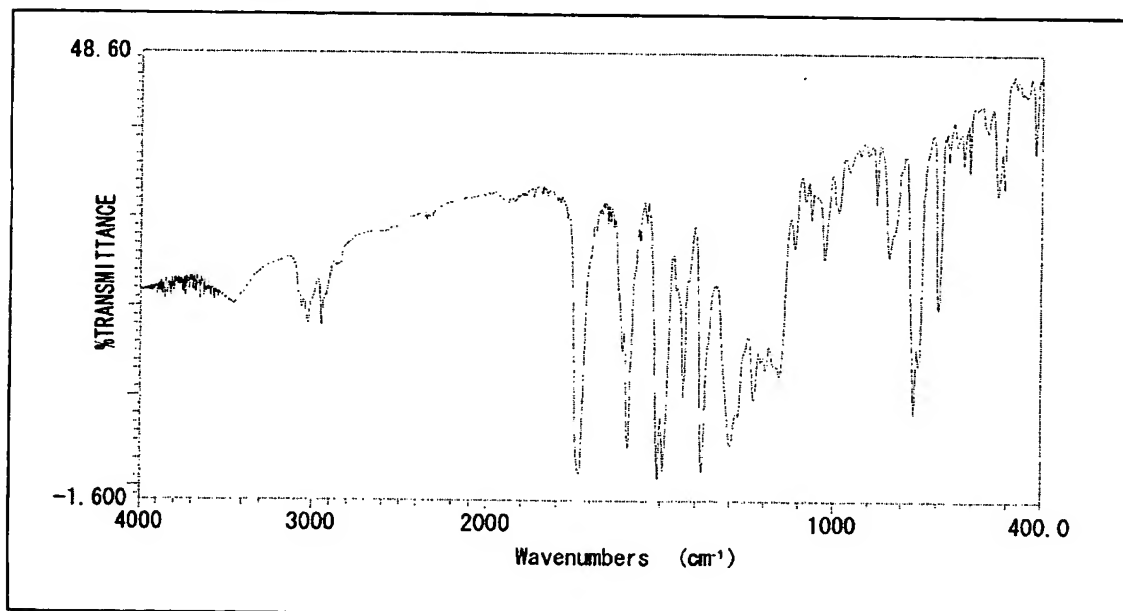
【図 1】

合成例 1 のアミン化合物の IR スペクトル



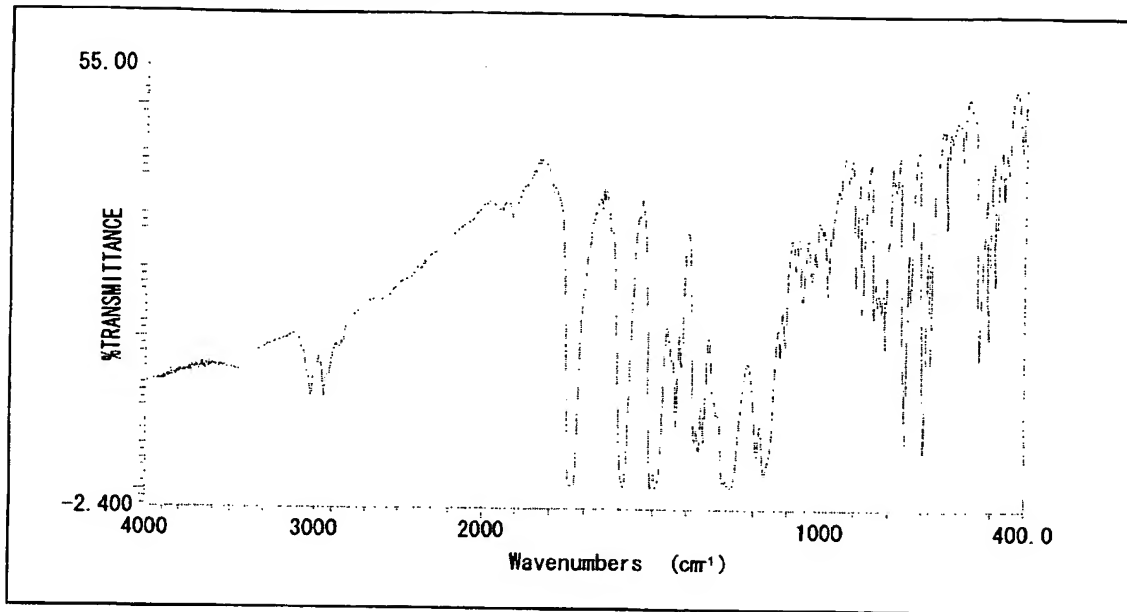
【図 2】

合成例 2 のアミン化合物の IR スペクトル



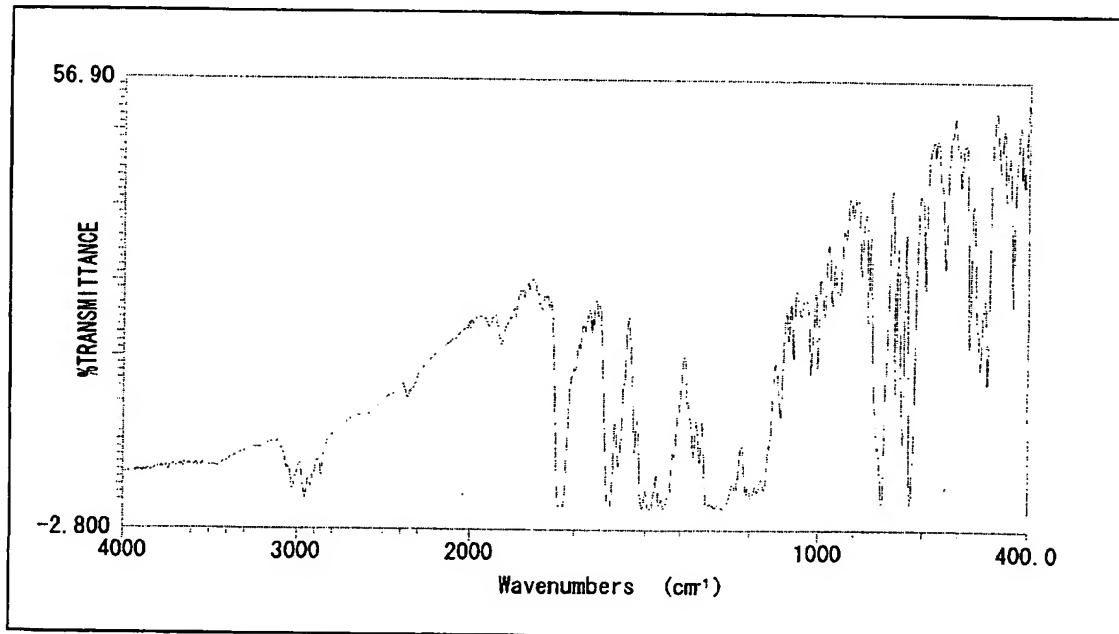
【図 3】

合成例 3 のアミン化合物の IR スペクトル



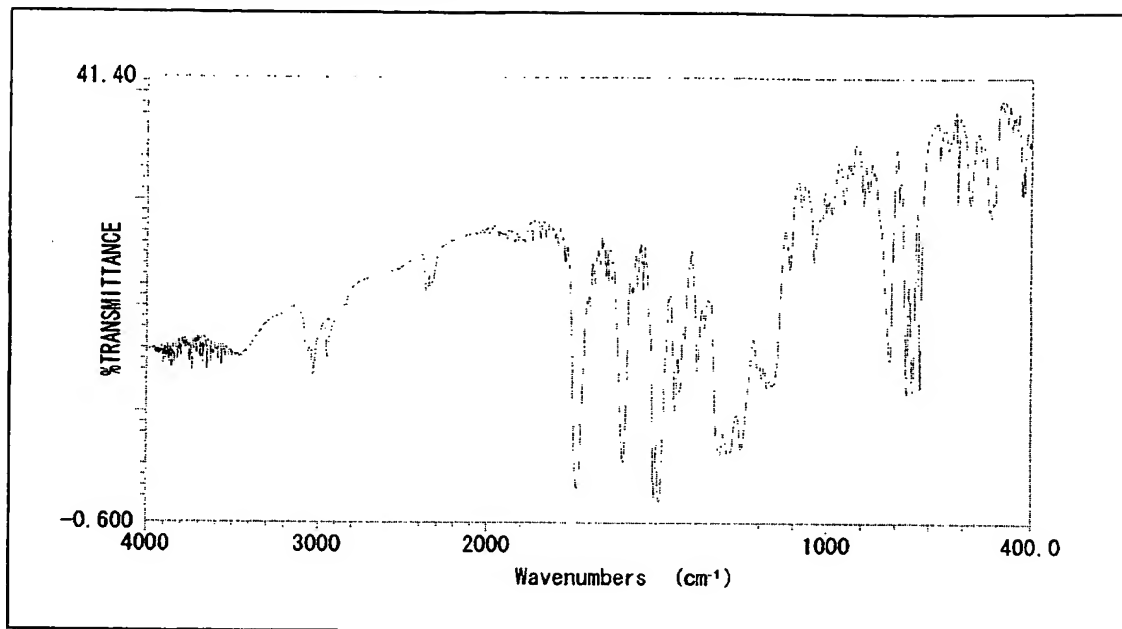
【図 4】

合成例 4 のアミン化合物の IR スペクトル



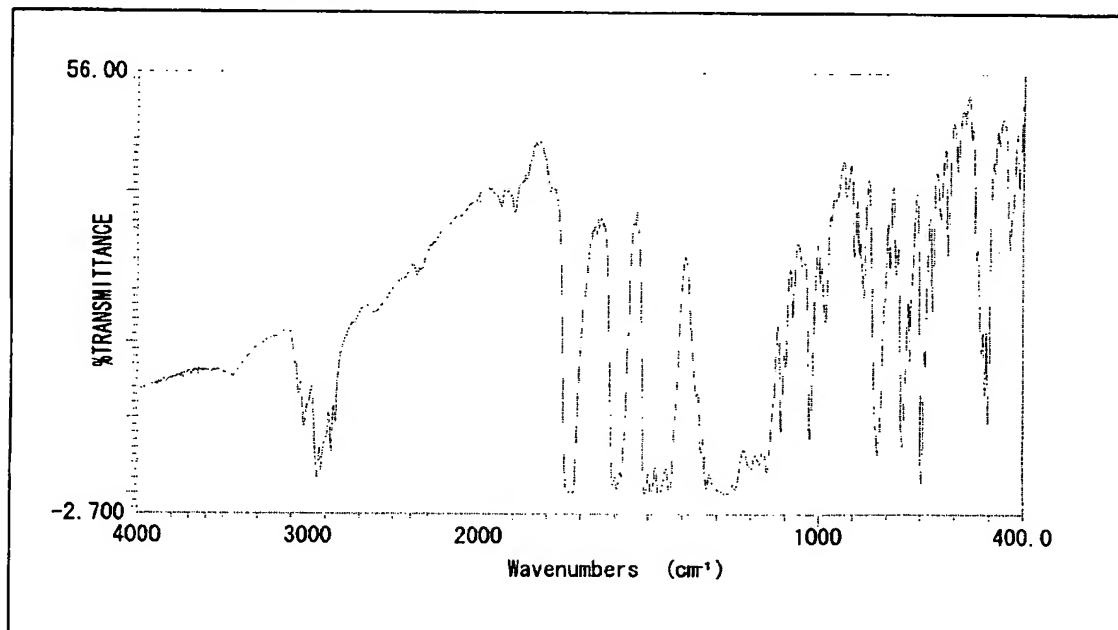
【図 5】

合成例 5 のアミン化合物の IR スペクトル



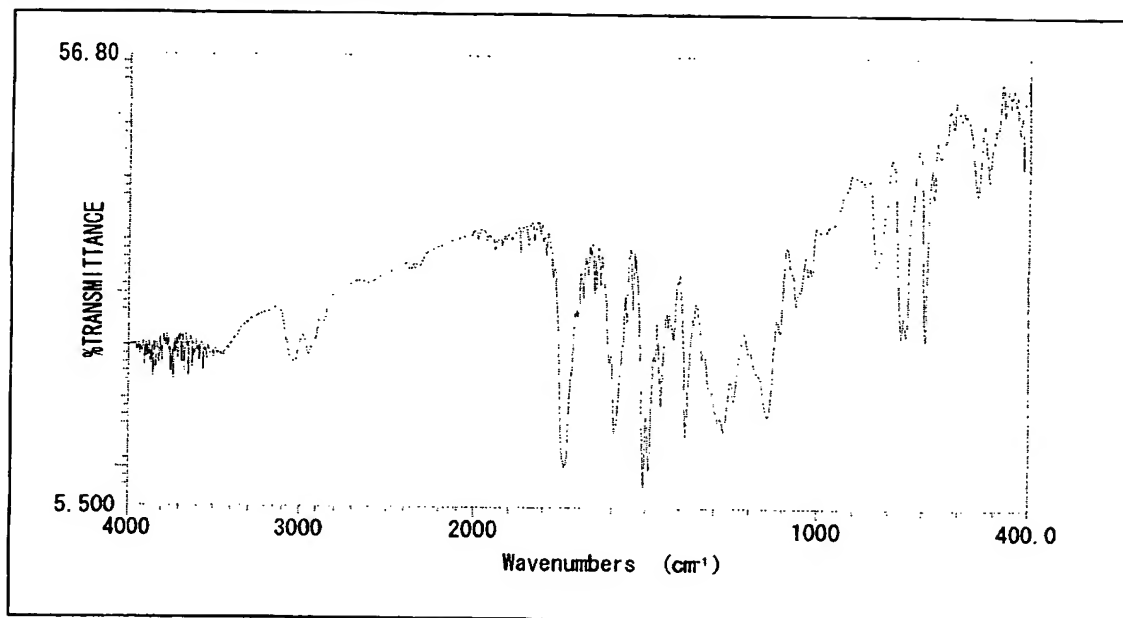
【図 6】

合成例 6 のアミン化合物の IR スペクトル



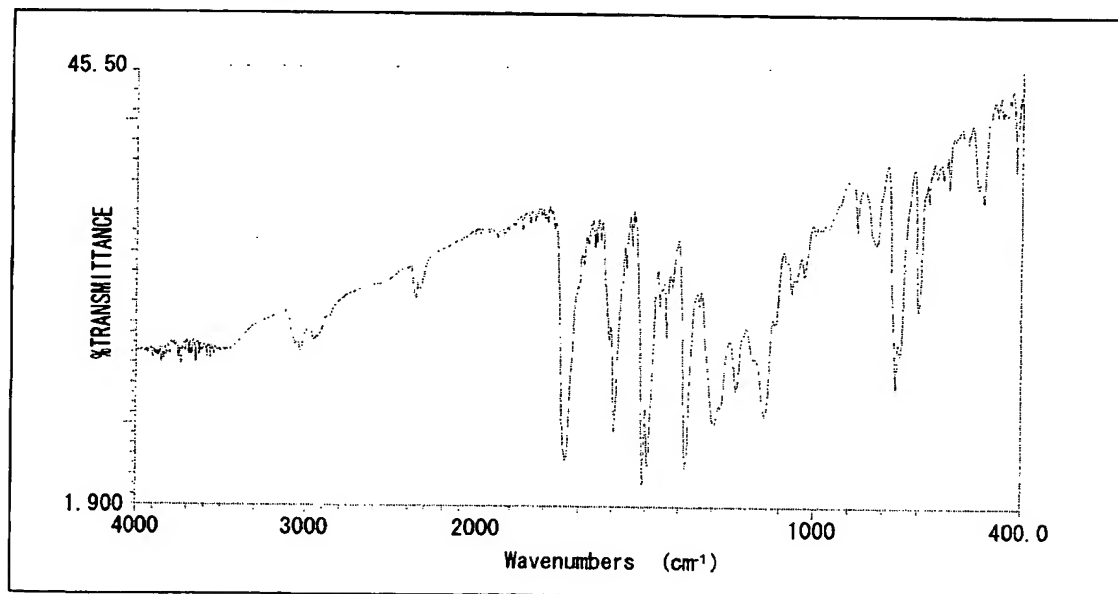
【図 7】

実施例 1 のポリマー(25) の IR スペクトル



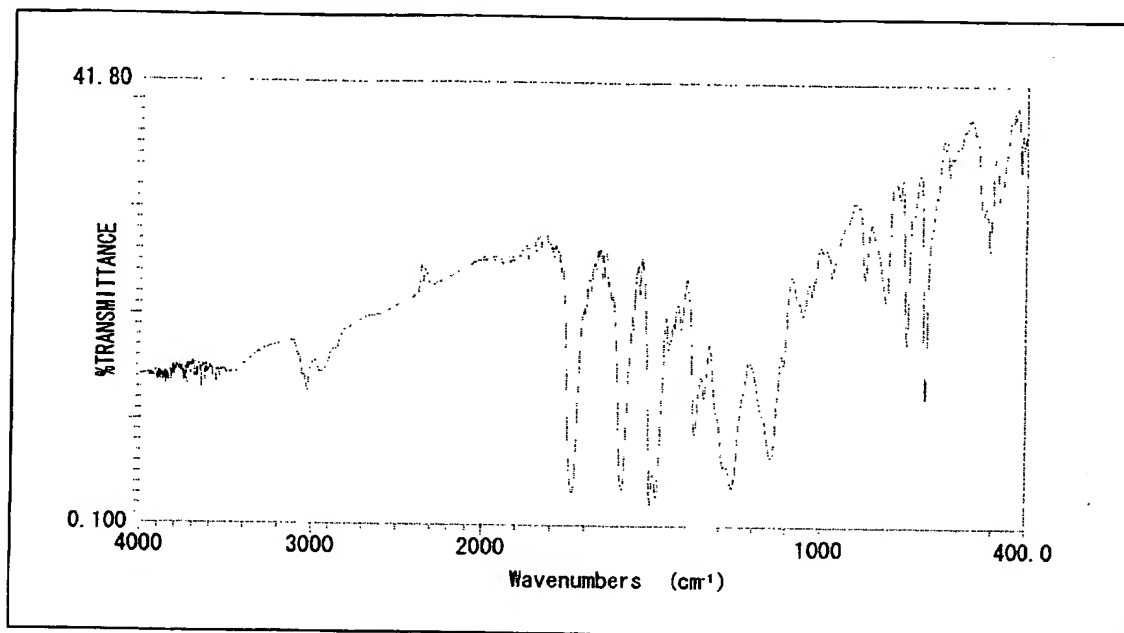
【図 8】

実施例 2 のポリマー(34) の IR スペクトル



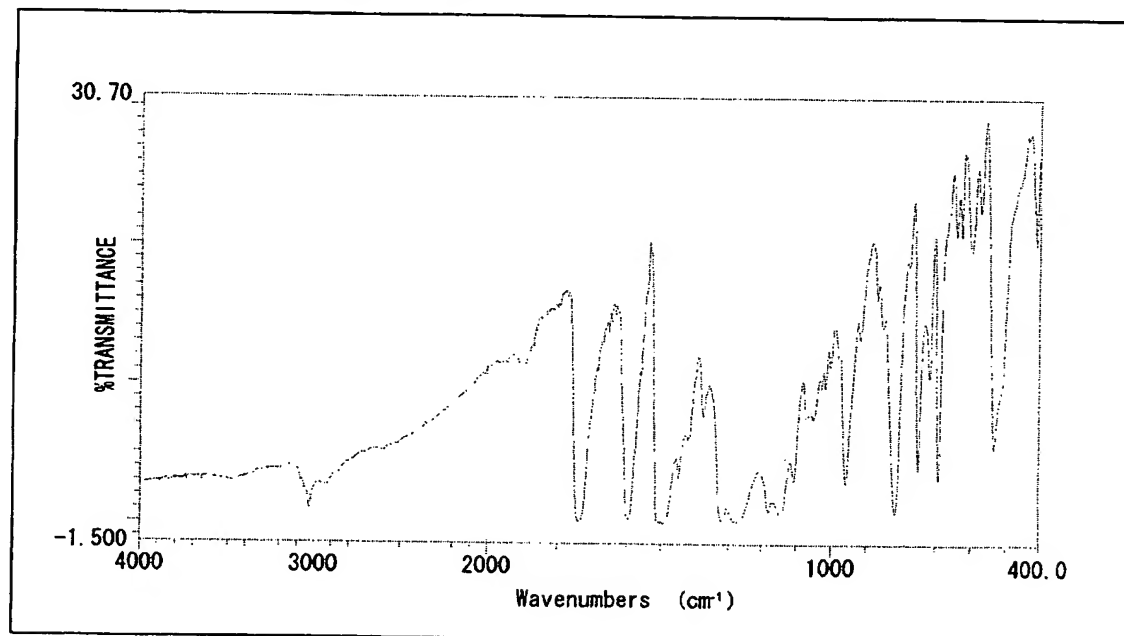
【図 9】

実施例 3 のポリマー(29) の IR スペクトル



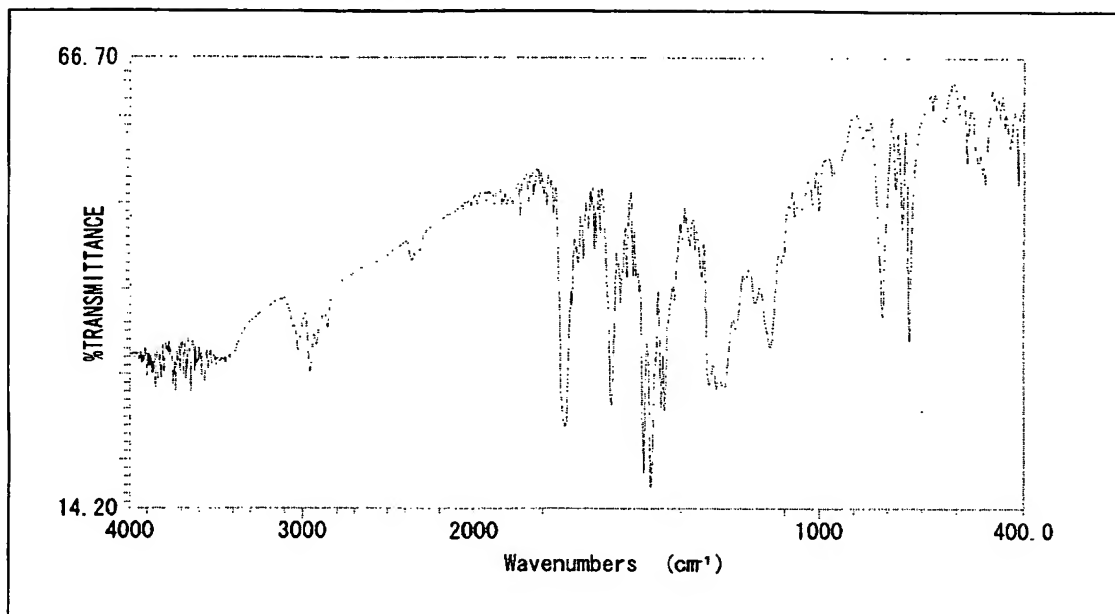
【図 10】

実施例 4 のポリマー(41) の IR スペクトル



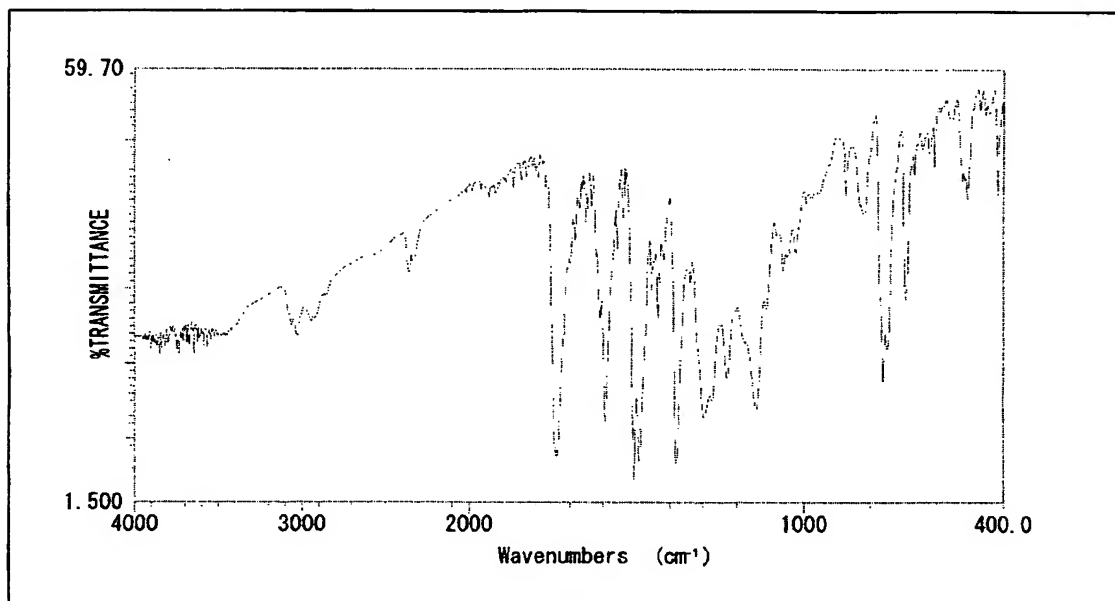
【図 1 1】

実施例 5 のポリマー(47) の IR スペクトル



【図 1 2】

実施例 6 のポリマー(44) の IR スペクトル



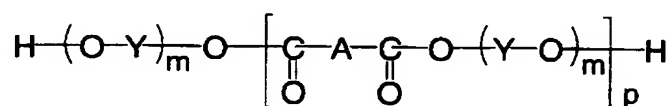
【書類名】 要約書

【要約】

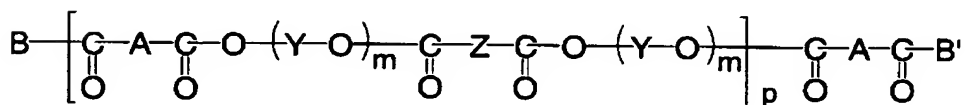
【課題】電荷輸送材料として求められる基本的な諸性能、すなわち、モビリティ、量子効率、製造性、安定性、取り扱い性等を高いレベルで両立させることが容易で、種々の有機電子デバイスに利用可能な縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体を提供すること。

【解決手段】下記一般式（I-1）および（I-2）で示される群より選択された縮合芳香族基を有するジアミン化合物重合体。

【化1】



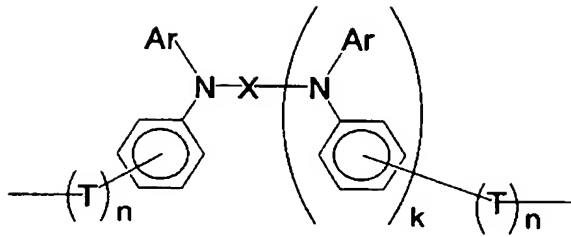
(I-1)



(I-2)

〔式（I-1）および（I-2）中、Aは、下記一般式（II-1）で示される構造を表し、YおよびZは、2価の炭化水素基を表し、BおよびB'は、それぞれ独立に $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{H}$ または $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{CO}-\text{Z}-\text{CO}-\text{OR}'$ で表される基（但し、R'は、水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す）を表し、mは、1～5の整数を表し、pは、5～5000の整数を表す。〕

【化 2】



(II-1)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 0 5 9 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 9 6]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社